

**ETCHING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

Patent Number: JP9246232  
Publication date: 1997-09-19  
Inventor(s): YAMASHITA MOTOHARU;; KAWAKAMI NOBUYUKI;; SUZUKI  
Applicant(s): KOBE STEEL LTD  
Requested Patent: ☐ JP9246232  
Application: JP19960055083 19960312  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/306; H01L21/265; H01L21/768  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an etching method of a semiconductor device wherein the number of processes is reduced and a contact hole and a via hole are formed by a simple method.  
**SOLUTION:** A part wherein a contact hole is to be formed in an LS-SOG film 15 is irradiated by focusing ion beam(FIB) or electronic beam(EB) of beryllium ion and then is thermally treated at a temperature of 200 deg.C to 450 deg.C. Thereafter, it is subjected to wet etching by buffered hydrofluoric acid(BHF) or hydrofluoric acid(HF). As a result, a contact hole is formed in a part whereon beam is cast in the LS-SOG film 15.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-246232

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	特 1	技術表示箇所
H01L 21/306			H01L 21/306	D
21/265			21/265	W
21/768			21/90	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-55083

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(71) 出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 山下 元治  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 川上 信之  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 鈴木 康平  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

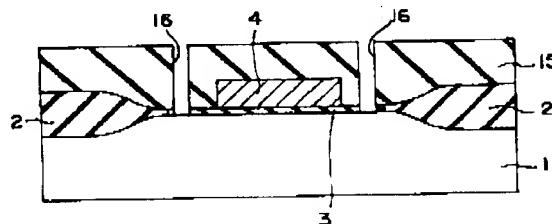
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 半導体装置のエッチング加工方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 工程数を削減して、簡素な方法でコンタクトホール及びビアホールを形成することができる半導体装置のエッチング加工方法を提供する。

【解決手段】 LS-SOG膜15におけるコンタクトホールを形成すべき部分に、ベリリウムイオンの収束イオンビーム(FIB)又は電子ビーム(EB)を照射し、次いで200乃至450℃の温度で熱処理した後、パーフードフッ酸(BHF)又はフッ酸(HF)により湿式エッチングする。これにより、LS-SOG膜15におけるビームを照射した部分にコンタクトホールが形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層間絶縁膜に集束イオンビーム又は電子ビームを照射し、次いで熱処理した後、エッチング溶液により湿式エッチングすることを特徴とする半導体装置のエッチング加工方法。

【請求項2】 前記集束イオンビームは、ベリリウムイオンを使用したときに、ドーズ量 $3.4 \times 10^{14}$ 乃至 $1.3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ で行なうことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置のエッチング加工方法。

【請求項3】 前記層間絶縁膜は、少なくとも1つメチル基を有する有機シラン系材料膜であることを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体装置のエッチング加工方法。

【請求項4】 前記層間絶縁膜は、LS-SOG膜であり、前記熱処理は前記LS-SOG膜のビーム露光後、 $200$ 乃至 $450^\circ\text{C}$ の温度で加熱するものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体装置のエッチング加工方法。

【請求項5】 湿式エッチングにおけるエッチング溶液は、パフファードフッ酸又はフッ酸であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の半導体装置のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程において、湿式エッチング液を使用してコンタクトホール又はビアホールを形成する半導体装置のエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図5乃至8は層間絶縁膜を成膜した後、この層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する従来の半導体装置のエッチング方法を工程順に示す断面図である。この従来方法においては、先ず、図5に示すように、シリコン基板1の表面に、フィールド酸化膜2が形成されており、このフィールド酸化膜2により素子形成領域が画定されている。そして、この素子形成領域においては、シリコン基板1の表面上にゲート酸化膜3が形成されており、このゲート酸化膜3上に、ゲート電極4が所定のパターンで形成されている。

【0003】このゲート電極4が形成されたシリコン基板1上の全面に、NSG(Non-doped Silicate Glass: 非ドーパシリケートガラス)膜5及びBPSG(Boro Phospho Silicate Glass: ボロンリンドーパシリケートガラス)膜6を順次成膜し、その後、 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、BPSG膜6を平坦化する。

【0004】次いで、図6に示すように、レジスト7を塗布し、リソグラフィにより、コンタクト孔を形成す

る。レジスト7をマスクにして層間絶縁膜6にコンタクトホール8を形成する。そして、図8に示すように、硫酸過水溶液によりレジスト7を除去する。

【0006】この従来技術においては、レジスト7の塗布、リソグラフィ及びレジストの除去の各工程が必要である。

【0007】次に、従来の他のビアホール形成方法について説明する。図9乃至12はこの従来方法を工程順に示す断面図であり、図9乃至12において、図5乃至7と同一物には同一符号を付してその詳細な説明を省略する。先ず、図8に示す工程で、BPSG膜6にコンタクトホール8が形成されたデバイスを作成し、その後、図9に示すように、コンタクトホール8内にアルミニウム材料を埋め込むようにしてアルミニウム配線9を所定のパターンで形成する。その後、このアルミニウム配線9上にNSG膜10を一様に成膜する。

【0008】その後、図10に示すように、SOG(Spin On Glass)膜11を塗布し、 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の熱処理を行い、表面を平坦化する。更に、全面に、NSG膜12を成膜する。

【0009】そして、図11に示すように、レジスト13を塗布し、リソグラフィにより、ビアホールを形成すべき部分に孔13aを形成する。その後、このデバイスをHF又はBHFの酸化エッチング溶液に浸漬することにより、レジスト13をマスクとして湿式エッチングすることにより、NSG膜10、12及びSOG膜11にビアホール14を形成する。

【0010】次いで、図12に示すように、硫酸過水溶液により、レジスト13を除去する。この従来方法においても、レジスト塗布、リソグラフィ及びレジスト除去の各工程が必要である。

## 【0011】

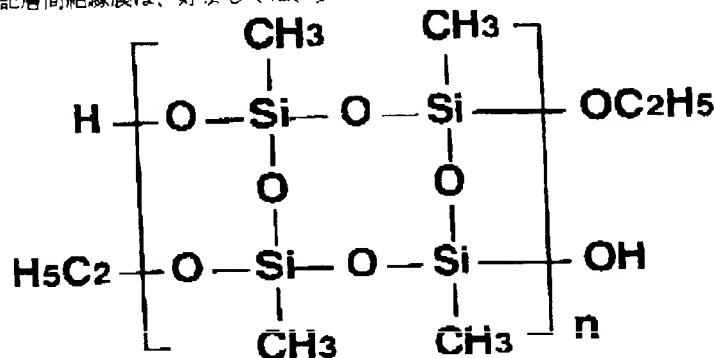
【発明が解決しようとする課題】前述の如く、従来方法においては、コンタクトホール及びビアホールの形成には、いずれの場合もレジスト塗布、リソグラフィ及びレジスト除去の各工程が必要であり、多数の工程を必要としている。また、コンタクトホールの形成においては、NSG膜5及びBPSG膜6の2回の絶縁膜成膜工程が必要であると共に、ビアホールの形成においては、NSG膜10、SOG膜11及びNSG膜12の3回の絶縁膜の成膜工程が必要であるため、これらの絶縁膜の成膜にも多大の工程が必要である。

【0012】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、工程数を削減して、簡素な方法でコンタクトホール及びビアホールを形成することができる半導体装置のエッチング加工方法を提供することを目的とする。

のエッチング加工方法は、層間絶縁膜に集束イオンビーム (Focused Ion Beam (FIB)) 又は電子ビーム (Electron Beam (EB)) を照射し、次いで熱処理した後、エッチング溶液により湿式エッチングすることとを特徴とする。

【0014】また、本発明の半導体装置のエッチング加工方法においては、前記集束イオンビームは、ベリリウムイオンを使用したときに、ドーズ量  $3.4 \times 10^{13}$  乃至  $1.3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  で行なうことが好ましい。

【0015】更に、前記層間絶縁膜は、好ましくは、少



【0018】更にまた、前記熱処理が、200乃至450℃の温度に加熱するものである場合、この熱処理後の湿式エッチングにおけるエッチング溶液は、バッファードフッ酸又はフッ酸であることが好ましい。

【0019】本発明においては、コンタクトホール又はビアホールを形成すべき部分の層間絶縁膜にFIB又はEBを照射してこの照射部分にイオン又は電子を注入した後、熱処理する。そうすると、この照射部分はエッチング液に対するエッチングレートが高く（例えば、BHF溶液に対するエッチングレート200～1100nm/分）、非照射部分は殆どエッチングされない（例えば、BHF溶液に対するエッチングレート0nm/分）。このように照射部分はエッチング選択比が高く、その後湿式エッチングすることにより、照射部分を除去することができる。このようにして、コンタクトホール又はビアホールがエッチング加工される。このように、本発明方法においては、層間絶縁膜は1回の形成工程で済み、また、レジスト塗布、リソグラフィ及びレジスト除去の各工程が不要である。更に、湿式エッチングにより層間絶縁膜にエッチング加工を施すので、処理コストが低いと共に、ビーム加工技術を使用するため、微細化が容易で集積化を図ることができる。

→ 【0020】例えば、層間絶縁膜として少なくとも1つメチル基を有する有機シラノール系を使用し、この層間絶縁膜にFIB又はEBのビームを照射すると、有機シラノール系絶縁膜は、シリコンとメチル基との結合が切れ、メチル基は気体の分子となる。そして、更に200

なくとも1つメチル基を有する有機シラノール系材料膜である。

【0016】更にまた、前記層間絶縁膜が下記化学式1に分子式を示すLS-SOG膜である場合、前記熱処理は前記LS-SOG膜のビーム露光後、200乃至450℃の温度で加熱するものであることが好ましい。

【0017】

【化1】

【0021】層間絶縁膜としては、常温での安定性が良好であることから、LS-SOG (Ladder Silicone-Spin On Glass) を使用することが好ましい。

【0022】図4はこのLS-SOG膜を層間絶縁膜として使用し、この層間絶縁膜にベリリウムイオンを使用したFIBのビームを照射し、150乃至600℃の温度で熱処理したときのエッチングレートに対する熱処理温度及びイオンのドーズ量の影響を調べた結果を示すものである。即ち、図4は注入されたベリリウムイオンのドーズ量と、熱処理温度と、BHFに対するエッチングレートとの関係を示すグラフ図である。この図4からわかるように、FIBを照射しなかった場合には（ドーズ量：0）、BHFに対するエッチングレートは0nm/分であるのに対し、ビームが照射された領域はBHF溶液に対するエッチングレートが極めて高い。また、熱処理温度が150℃の場合は、FIBを照射した場合も照射しない場合もエッチングレートに差はなく、いずれも0nm/分であった。また、熱処理温度が500℃の場合は、FIBを照射していない部分もBHF及びHF溶液に可溶なSiO<sub>2</sub>に変化してしまう。しかしながら、熱処理温度が200乃至450℃の場合はFIBの照射により照射しない場合と比してエッチングレートに大きな差が生じる。このため、層間絶縁膜がLS-SOG膜の場合は、熱処理温度を200乃至450℃にする。

【0023】また、ベリリウム原子のFIBを照射したとき、図4からわかるように、適切なドーズ量は  $3.4 \times 10^{13}$  乃至  $1.3 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  である。ベリリウムイオンのドーズ量が  $3.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  より少ない

1.  $3 \times 10^{11}$  より多いと、近くにあるコンタクトと接してしまう。このため、ベリリウムイオンの場合は、そのドーズ量を  $3.4 \times 10^{11}$  乃至  $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  にすることが好ましい。このドーズ量範囲であると、図4から明らかなように、FIBを照射しない場合に比して極めて高いエッチングレートが得られ、エッチング選抜比が極めて高くなる。

【0024】一方、シリコン原子のFIBを用いると、質量数が多いため、1個当たりのシリコン原子が有機シラノール系のメチル基を分離する割合が、ベリリウムの場合の約2〜3倍である。このため、シリコン原子を使用した場合の最適なドーズ量は、それに反比例してベリリウム原子の場合の約1/2乃至1/3である。

【0025】EBの場合は有機シラノール系のメチル基を分離する割合が、ベリリウムを使用したFIBの場合に比して2〜4桁小さいので、EBの場合の最適なドーズ量はベリリウムを使用したFIBの場合よりも2〜4桁大きい。

【0026】

【実施例】次に、本発明の実施例について、添付の図面を参照して具体的に説明する。本実施例は本発明をコンタクトホール形成に適用したものである。図1乃至図3は本実施例を工程順に示す断面図である。図1に示すように、シリコン基板1の表面にフィールド酸化膜2が形成されていて、このフィールド酸化膜2に囲まれた領域に素子形成領域が区画されている。この素子形成領域にはシリコン基板1の表面上にゲート酸化膜3が形成されており、このゲート酸化膜3の上にゲート電極4が選択的に形成されている。そして、ゲート電極4を形成した後、本実施例においては、全面にLS-SOG膜15をスピコート法により6000Åの厚さに塗布する。

【0027】次いで、図2に示すように、例えば、ドーズ量が  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、エネルギーが300keVで、コンタクトホールを形成すべき部分に二価のベリリウムソースのFIB描画を行う。その後、例えば、400℃で30分熱処理を行なう。

【0028】その後、図3に示すように、熱処理後のデバイスを例えばBHF溶液に浸漬することにより、LS-SOG膜15におけるビームが照射されて変質した部分のみを除去する。これにより、LS-SOG膜15にコンタクトホール16が形成される。

【0029】このように、本実施例においては、層間絶縁膜を1回の工程で形成するだけで足り、またレジスト塗布、リソグラフィ及びレジスト除去の各工程が不要である。従って、本実施例においては、迅速にエッチング加工することができると共に、処理コストが極めて低くなる。また、湿式エッチングによりエッチング加工する

するので、微細加工が可能である。

【0030】なお、ビアホール形成の場合は、図5乃至図8と、図9乃至図12との対比から明らかなように、上記図1乃至図3の実施例に対し、被加工層間絶縁膜の下でゲート電極がアルミニウム配線に代わるだけであり、同様にしてビアホールを形成することができる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、層間絶縁膜を1回の工程で形成でき、工程数が減少する。また、レジスト塗布、リソグラフィ及びレジスト除去の各工程を省略できる。更に、BHF及びH<sub>2</sub>F等の湿式エッチング液によりエッチングするので、ドライエッチングに比べてエッチング装置の装置コストが低く、加工コストが低くなるという利点がある。更にまた、本発明においては、FIB又はEBというビーム加工技術を使用して、エッチングホール又はビアホールを描画するので、微細化が容易であると共に、高集積化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例方法の1工程を示す断面図である。

【図2】図1の次の工程を示す断面図である。

【図3】図2の次の工程を示す断面図である。

【図4】注入イオンのドーズ量及び熱処理温度と、BHFに対するエッチングレートとの関係を示すグラフ図である。

【図5】従来のコンタクトホール形成方法の1工程を示す断面図である。

【図6】図5の次の工程を示す断面図である。

【図7】図6の次の工程を示す断面図である。

【図8】図7の次の工程を示す断面図である。

【図9】従来のビアホール形成方法の1工程を示す断面図である。

【図10】図9の次の工程を示す断面図である。

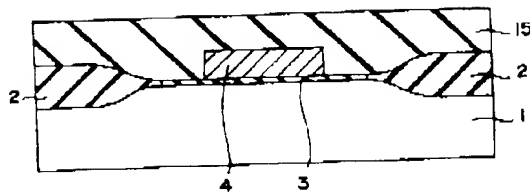
【図11】図10の次の工程を示す断面図である。

【図12】図11の次の工程を示す断面図である。

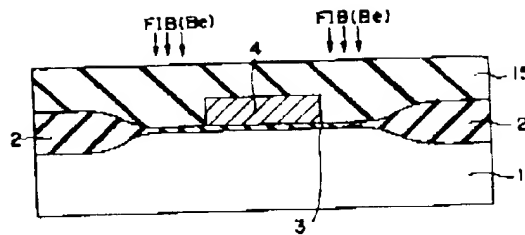
【符号の説明】

- 1：シリコン基板
- 2：フィールド酸化膜
- 3：ゲート酸化膜
- 4：ゲート電極
- 5、10、12：NSG膜
- 6：BPSG膜
- 7：レジスト
- 8、16：コンタクトホール
- 9：アルミニウム配線
- 11：SOG膜
- 15：LS-SOG膜

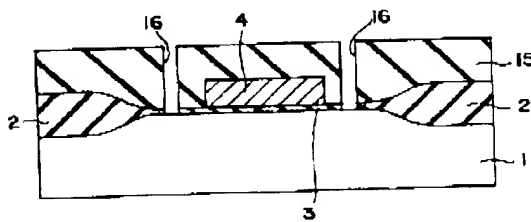
【図1】



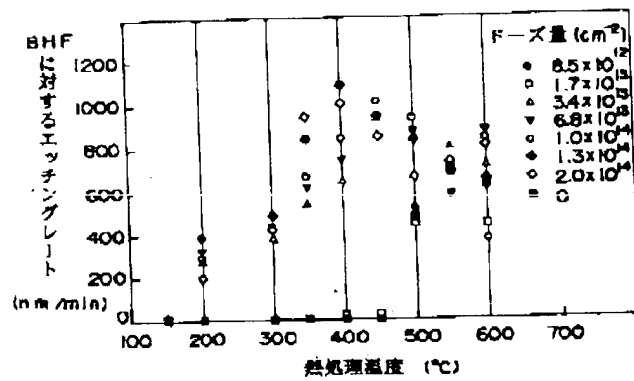
【図2】



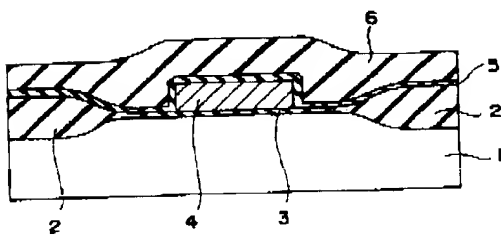
【図3】



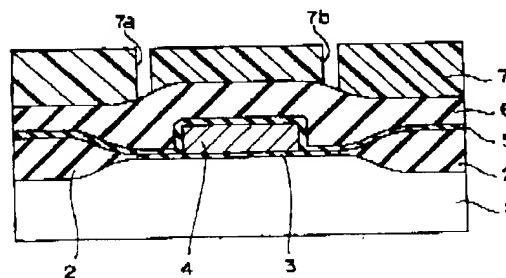
【図4】



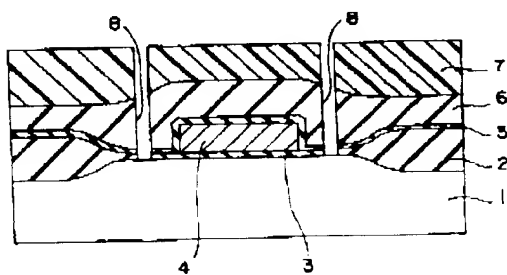
【図5】



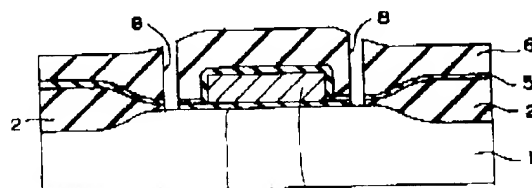
【図6】



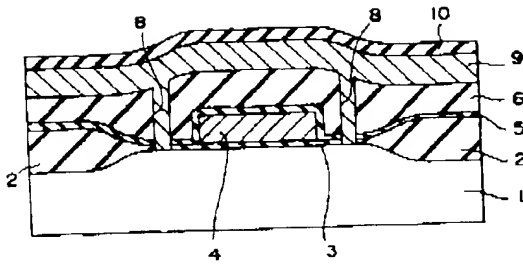
【図7】



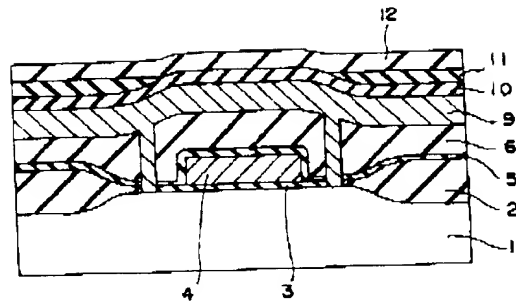
【図8】



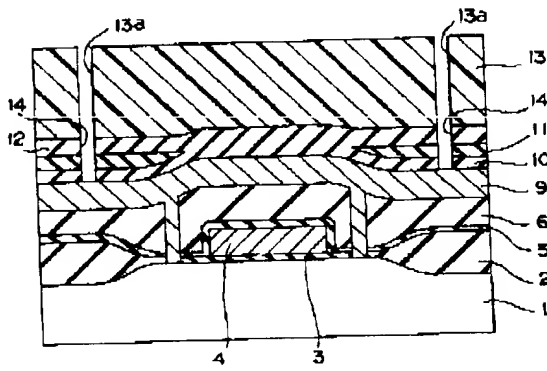
【図 9】



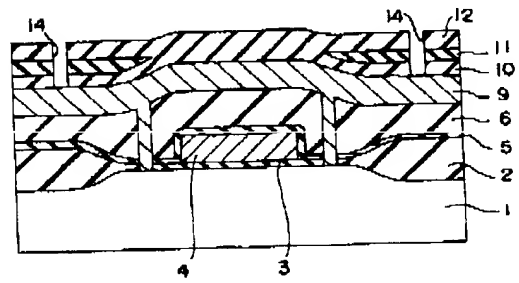
【図 10】



【図 11】



【図 12】





## COMMENTS

### 1. US 6,204,201B1 (Ross)

Ross discloses an electron beam dose in a broad range of "1 to 100,000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ " at column 6, lines 14-21. Thus, the electron beam dose in a range of "1 to 200  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ " which will be recited in claim 1 overlaps with the broad range disclosed in Ross.

However, on review of Ross, the Examples do not show the electron beam dose.

The present invention forms a film having Si-C-Si bond by combining a specific material of siloxane compound with a specific electron beam dose of "1 to 200  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ". This electron beam dose range of "1 to 200  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ " in the present invention is very specific range from the broad range of "1 to 100,000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ " disclosed in Ross.

It is therefore not believed that the disclosure of Ross renders the claimed invention obvious.

### 2. JP-A-9-246232A

This JP reference discloses irradiating LS-SOG (Ladder Silicon Spin-On-Glass) film with FIB (Focused Ion Beam) or EB (Electron Beam). Irradiation dose is not expressed in the unit " $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ". However, Paragraph 0019 contains the explanation in the case of using an organosilanol having methyl group as a dielectric film, and discloses that if irradiating with FIB or EB, a bond between silicon and methyl group cuts, and methyl group converts into molecule of gas. From this disclosure, it is understood that the irradiation dose in this JP reference differs from the irradiation dose

in the present invention by several orders of magnitude, and does not intend to obtain a film having low dielectric constant.



ENGLISH TRANSLATION

JP-A 9-246232A

**Paragraph 0013**

[Means for Solving the Problem]

The etching processing method of the semiconductor device according to the present invention is characterized by irradiating a dielectric film with focused ion beam (FIB) or electron beam (EB), heat-treating and then conducting a wet etching with an etching solution.

**Paragraph 0014**

Further, in the etching processing method of the semiconductor device according to the present invention, the focused ion beam is conducted at a dose of  $3.4 \times 10^{13}$  to  $1.3 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  when beryllium is used.

**Paragraph 0015**

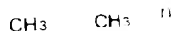
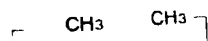
Further, the dielectric film is an organosilanol-based material film having at least one methyl group.

**Paragraph 0016**

Furthermore, in the case that the dielectric film is LS-SOG film which shows its molecular formula in the following chemical formula 1, the heat treatment is preferably conducted by heating at a temperature of 200 to 450°C after beam exposure of the LS-SOG film.

**Paragraph 0017**

Formula 1:



#### **Paragraph 0018**

In the case that the heat treatment is to heat to a temperature of 200 to 450°C, the etching solution in the wet etching after the heat treatment is preferably buffered fluoric acid or fluoric acid.

#### **Paragraph 0019**

In the present invention, the dielectric film on the portion which should form contact holes or via holes is irradiated with FIB or EB, and ions or beams are injected in this irradiated portion, followed by heat treatment. As a result, the irradiated portion has high etching rate (for example, etching rate to BHF solution: 200-1100 nm/min), and the irradiated portion is not substantially etched (for example, etching rate to BHF solution: 0 nm/min). Thus, the irradiated portion has high etching selectivity, and by conducting the wet etching thereafter, the irradiated portion can be removed. Thus, contact holes or via holes are etching processed. In the method of the present invention, the dielectric film can be formed by single formation step, and each step of resist application, lithography and resist removal is not required. Further, since etching processing is subjected to the dielectric film by wet etching, processing cost is low and also, since beam processing technique is used, fine processing is easy, thereby performing fine integration.

#### **Paragraph 0020**

For example, if an organosilanol type having at least one methyl group is used as the dielectric film and this dielectric film is irradiated with FIB or EB, the organosilanol type dielectric film involves that bond between silicon and methyl group cuts and methyl group becomes molecule of gas. By further heat treating at a temperature of 200°C or higher, silicon atom free from the bonding newly bonds to

Paragraph 0021

LS-SOG (Ladder Silicone-Spin On Glass) is preferably used as the dielectric

film from the standpoint of good stability at ordinary temperature.

#### **Paragraph 0022**

Fig. 4 shows results that influence of heat treatment temperature and dose of ion to etching rate was examined when the LS-SOG film was used as the dielectric film. The dielectric film was irradiated with FIB using beryllium ions, and heat treatment was conducted at a temperature of 150 to 600°C. That is, Fig. 4 is a graph showing the relationship of a dose of beryllium ions injected, heat treatment temperature and etching rate to BHF. As is apparent from Fig. 4, where FIB is not irradiated (dose: 0), the etching rate to BHF is 0 nm/min, whereas the area having been irradiated with beam has extremely high etching rate. Further, where the heat treatment temperature is 150°C, there is no difference in the etching rate between where FIB was irradiated where FIB was not irradiated, and either case was 0 nm/min. Where the heat treatment temperature is 500°C, the portion having not been irradiated with FIB also changes into SiO<sub>2</sub> soluble in HF solution. However, where the heat treatment temperature is 200 to 400°C, irradiation with FIB brings about great difference in etching rate as compared with the case of non-irradiation with FIB. For this reason, where the dielectric film is LS-SOG film, the heat treatment temperature is 200 to 450°C.

#### **Paragraph 23**

Further, when FIB of beryllium atom is irradiated, the suitable dose is  $3.4 \times 10^{13}$  to  $1.3 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> as is apparent from Fig. 4. If the dose of beryllium ion is less than  $3.4 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, change of from LS-SOG to SiO<sub>2</sub> by irradiation with FIB does not proceed. Further, if it is larger than  $1.3 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, beryllium ions contact with the neighboring contacts. For this reason, in the case of beryllium ion, the dose is preferably  $3.4 \times 10^{13}$  to  $1.3 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. Within this dose range, extremely high etching

to FIB is apparent

#### **Paragraph 0024**

On the other hand, if FIB of silicon atom is used, the number of mass is large, so that the rate that one silicon atom isolates methyl group of organosilanol type is about 2-3 times of the case of beryllium. As a result, the optimum dose in the case of using silicon atom is in reverse proportion to the rate, and is about  $1/2$  to  $1/3$  time of the case of beryllium atom.

COPY